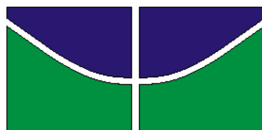
View metadata, citation and similar papers at core.ac.uk

brought to you by CORE

provided by Biblioteca Digital de Monografias



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DE BIOCARVÃO DE LODO DE ESGOTO SOB DIFERENTES TEMPERATURAS DE PIRÓLISE

HEYDER MONTEIRO LOPES

Brasília, DF

Dezembro de 2013

VISIT…

LANZAROTE Caliente.com

HEYDER MONTEIRO LOPES

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DE BIOCARVÃO DE LODO DE ESGOTO SOB DIFERENTES TEMPERATURAS DE PIRÓLISE

Monografia apresentada à Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária da Universidade de Brasília – UnB, como parte das exigências do curso de Graduação em Agronomia, para a obtenção do título de Engenheiro Agrônomo.

Orientador: Prof. Dr. CÍCERO CÉLIO DE FIGUEIREDO

Brasília, DF

Dezembro de 2013

FICHA CATALOGRÁFICA

LOPES, Heyder Monteiro

"CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DE BIOCARVÃO DE LODO DE ESGOTO SOB DIFERENTES TEMPERATURAS DE PIRÓLISE" Orientação: Cícero Célio de Figueiredo, Brasília, 2013. (38) páginas.

Monografia de Graduação (G) – Universidade de Brasília / Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, 2013.

1. Biochar 2. Biossólidos. 3. Resíduo urbano

I. Figueiredo, C.C.de. II. Drº.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

LOPES, H.M. Caracterização química e física de biocarvão de lodo de esgoto sob diferentes temperaturas de pirólise. Brasília: Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Brasília, 2013, (38) páginas. Monografia.

CESSÃO DE DIREITOS

Nome do Autor: HEYDER MONTEIRO LOPES

Título da Monografia de Conclusão de Curso: Caracterização química e física de biocarvão de lodo de esgoto sob diferentes temperaturas de pirólise

Grau: 3º **Ano:** 2013

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta monografia de graduação e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva-se a outros direitos de publicação e nenhuma parte desta monografia de graduação pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

HEYDER MONTEIRO LOPES

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DE BIOCARVÃO DE LODO DE ESGOTO SOB DIFERENTES TEMPERATURAS DE PIRÓLISE

HEYDER MONTEIRO LOPES

Mat.: 090139208

Monografia apresentada à Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária da Universidade de Brasília – UnB, como parte das exigências do curso de Graduação em Agronomia, para a obtenção do título de Engenheiro Agrônomo.

Orientador: Prof. Dr. CÍCERO CÉLIO DE FIGUEIREDO

BANCA EXAMINADORA:

____

Cícero Célio de Figueiredo
Doutor, Universidade de Brasília – UnB
Orientador / email: cicerocf@unb.br

____

Jader Galba Busato
Doutor, Universidade de Brasília - UnB
Examinador

____

Eiyti Kato
Doutor, Universidade de Brasília – UnB
Examinador

Dedico este trabalho a minha mãe Edilamar Monteiro, por todo seu sacrifício e serviço prestado a mim e minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu Pai celestial por todas as bênçãos recebidas, por herdar Dele minha natureza divina e meu potencial infinito, pelo dom maravilhoso que Ele me deu, que é minha família.

Aos meus pais - minha mãe Edilamar Monteiro, por toda a preocupação devotada a mim, conselhos, pelo seu incentivo e amor. Meu pai Rubem Lopes da Silva, por todos os seus ensinamentos, força e perseverança.

Ao professor Dr. Cícero Célio de Figueiredo, pelo seu entusiasmo pela pesquisa, toda sua ajuda durante a graduação e principalmente por sua orientação nesse trabalho.

A minha família – Renner Monteiro Lopes, meu irmão que recentemente tornou-se um grande amigo e confidente, com seu grande coração e capacidade de auxiliar os outros, por todo o sacrifício do seu tempo e bens para o bem estar dos outros. A família do meu irmão mais velho, Fabiano Renner Monteiro, pelo exemplo de determinação e conquista.

Aos amigos do meu trabalho – Tyler Sorenson, Rubens Quadros e Spencer Birch, por todo seu apoio e conselhos; José Francisco Buher e Caravalde Lima, pela amizade e sempre tornar o caminho para casa um tempo agradável; Humberto Gonçalves e Francisco Neto, por compartilhar dos desafios e oportunidades do programa de trainees.

E a empresa Agroreservas do Brasil, por acreditar no meu potencial e fornecer meios para que eu pudesse priorizar minha vida acadêmica.

Aos professores Jader Busato e Eiyti Kato pelas sugestões e contribuições.

A equipe do Laboratório de Estudos da Matéria Orgânica do Solo – em especial a Harumi Sato, por sempre estar disposta a me auxiliar e sua companhia sempre agradável; Larissa Araújo e Sara Dantas, pelo exemplo, determinação e amizade; Lara Nesralla e Thiago Santos por todo o auxilio e amizade; e a todos os demais amigos que tornam o ambiente deste laboratório um lugar melhor.

Ao Laboratório de Preservação da Madeira-FT/UnB, especialmente ao Dr. Ailton Teixeira do Vale e Vanduir. Ao Laboratório Biologia Molecular-IB/UnB, pela realização das imagens de microscopia eletrônica de varredura; Ao Laboratório de Materiais e Combustíveis-IQ/UnB, pelas análises de área superficial e volume de poros, especialmente o Dr. Paulo Anselmo Suarez e Maria Betânia; Ao Dr. Luciano Canellas (NUDIBA/UENF) pela realização das análises elementares.

E aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

Muito obrigado!

“Viva como se fosse morrer amanhã. Aprenda como se você fosse viver pra sempre.”

Mahatma Gandhi

LOPES, Heyder Monteiro. **Caracterização química e física de biocarvão de lodo de esgoto sob diferentes temperaturas de pirólise.** 2013**.** Monografia (Bacharelado em Agronomia). Universidade de Brasília – UnB.

RESUMO

O lodo de esgoto é um produto rico em matéria orgânica obtido em elevada quantidade, principalmente nos grandes centros urbanos. Um destino adequado para o lodo configura um desafio para o manejo dos resíduos sólidos. Apesar do seu potencial, o uso agrícola do lodo de esgoto é limitado pela legislação ambiental, principalmente em função da presença de organismos patogênicos e metais tóxicos. Apesar de incipientes os estudos, a pirólise do lodo pode gerar um produto denominado biocarvão, o qual apresenta características adequadas para uso agrícola. Contudo, ainda são poucos os trabalhos que demonstram a influência de diferentes temperaturas de pirólise do lodo de esgoto nas características finais do biocarvão. O objetivo deste trabalho foi realizar a caracterização química e física do biocarvão de lodo de esgoto produzido sob diferentes temperaturas de pirólise. Foi utilizado um delineamento inteiramente casualizado com três repetições. Os tratamentos foram constituídos pelo lodo de esgoto *in natura* (LE) e os biocarvões produzidos nas temperaturas de 300 °C (BC 300), 400 °C (BC 400) e 500 °C (BC 500). Foram determinadas as seguintes propriedades: teores elementares de C, N e H, razões atômicas C/N e H/C, condutividade elétrica (CE), pH, massa seca, macro e micronutrientes, área superficial e volume de poros. De maneira geral, a pirólise do lodo de esgoto promoveu enriquecimento relativo de macro e micronutrientes, área superficial e volume de poros. Além disso, com o aumento da temperatura de pirólise houve diminuição das relações C/N e H/C que indicam elevação da recalcitrância do material orgânico. Considerando todas as variáveis em conjunto, o biocarvão obtido em baixa temperatura (BC 300) foi aquele que mais preservou as características do lodo de esgoto.

Palavras-chave: Biochar, biossólido e resíduo urbano.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Carbono total (a); nitrogênio (b); hidrogênio (c); relação carbono/nitrogênio (d); relação hidrogênio/carbono (e); pH (f); condutividade elétrica (g) de lodo de esgoto (LE) e biocarvões obtidos por diferentes temperaturas de pirólise a 300 °C (BC 300), a 400 °C (BC 400) e a 500 °C (BC 500). Letras iguais indicam que não há diferença estatística entre os materiais pelo teste de Tukey (p<0,05). As barras verticais representam o erro padrão da média. 26

Figura 2. Diagrama de ordenação derivado da análise de componentes principais dos scores dos seguintes materiais: lodo de esgoto (LE), biocarvão pirolisado a 300 °C (BC 300), 400 °C (BC 400) e a 500 °C (BC 500). 30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Umidade, sólidos voláteis e cinzas do lodo de esgoto. 19

Tabela 2. Teores de macro e microelementos, área de superfícial específica, volume de poros e fator de enriquecimento relativo (ER) de lodo de esgoto e biocarvão obtidos por diferentes temperaturas de pirólise. 29

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 13
2.1. Lodo de esgoto: produção, tratamento, composição e uso agrícola 13
2.2. Biocarvão 15
2.2.1. Produção de biocarvão 16
2.2.2. Caracterização de biocarvão... 17
3. MATERIAL E MÉTODOS: 19
3.1. Pirólise do lodo de esgoto 19
3.2. Caracterização das amostras de lodo de esgoto e biocarvão 19
3.2.1. Umidade do lodo de esgoto 20
3.2.2. Sólidos voláteis do lodo de esgoto 20
3.2.3. Teor de cinzas do lodo de esgoto 20
3.2.4. Área superficial específica (ASE) e volume de poros (VP) 20
3.2.5. Imagens por microscopia eletrônica de varredura 21
3.2.6. Análise elementar 21
3.2.7. Determinação do pH 21
3.2.8. Determinação da condutividade elétrica (CE) 21
3.2.9. Determinação dos teores de macro e micronutrientes 21
3.3. Delineamento experimental e análises estatísticas 22
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 23
4.1. Resultados de composição elementar, razões atômicas, pH e condutividade elétrica 23
4.2. Rendimento de matéria seca, nutrientes e características físicas 27
5. CONCLUSÕES 31
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 32

1. INTRODUÇÃO

O lodo de esgoto (LE) ou biossólido é um resíduo das estações de tratamento de esgoto (ETE), gerado em grandes quantidades nos grandes centros urbanos. Segundo o senso do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 2010, no Distrito Federal (DF), 88,9% das residências eram atendidas com saneamento adequado e 10,9% semi-adequado. A produção atual de lodo de esgoto nas ETEs do DF é de aproximadamente 400 toneladas por dia. Um destino adequado para esse material é interesse crescente dos governos e da sociedade. O principal objetivo do tratamento do lodo é gerar um produto mais estável e com menor volume para facilitar seu manuseio e, consequentemente, reduzir os custos nos processos subsequentes (Pedroza et al., 2010).

As alternativas para a de disposição final do lodo de esgoto requerem tecnologias sofisticadas e de alto custo, sendo controladas por legislação específica, como a Resolução N° 375 de 2006 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2006). O LE é um produto de difícil disposição final não só devido sua produção em grande quantidade, mas também pela sua alta concentração de metais tóxicos e patógenos, assim torna-se necessário o gerenciamento consciente do LE evitando comprometer os benefícios ambientais e sanitários esperados do tratamento (Luduvice, 2001). Além dos métodos convencionais para a disposição do LE, como o uso direto na agricultura, a incineração e a disposição em aterros, recentemente tem aumentado o interesse pelo processamento térmico desse material (Franca et al., 2010; Hejazifar et al., 2011). Entre os tratamentos térmicos, a pirólise é um método promissor comparado aos demais métodos em uso (Hwang et al., 2007).

A pirólise é um processo termoquímico de decomposição direta dos componentes orgânicos da biomassa na ausência de oxigênio e forma produtos úteis, tais como: o líquido, denominado bio-óleo; gases, tais como H_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_4 e C_2H_6; e o sólido que é denominado biocarvão (Vieira, 2012). O lodo de esgoto é uma das diversas matérias-primas que podem ser utilizadas para a produção de biocarvão (Hossain et al., 2011). A transformação do LE em biocarvão elimina patógenos e torna o produto mais seguro para aplicação no solo (Devi & Saroha, 2013).

O uso do biocarvão na agricultura tem despertado o interesse de autoridades políticas e científicas devido aos seus inúmeros benefícios, como o seu potencial de melhorar a produtividade dos cultivos (Steiner et al., 2008), remediar solos contaminados (Beesley et al.,

2010), e reduzir as emissões de gases de efeito estufa (Lehmann, 2007; Woolf et al., 2010). As evidências dos benefícios da aplicação do biocarvão no solo são similares aos efeitos dos chamados solos de “Terra Preta de Índio” ou Horizonte A antrópico, que apresentam altos teores de nutrientes e grandes quantidades de matéria orgânica estável no solo, decorrentes da incorporação de materiais orgânicos, por processo de pirólise, realizada por povos pré-colombianos da Amazônia.

Apesar do potencial de utilização, o biocarvão produzido a partir do lodo de esgoto pode apresentar, conforme a origem e o tipo de tratamento, ampla variação na sua composição (Hossain et al., 2009). Além disso, ainda são escassos os trabalhos sobre a influência da temperatura de pirólise nas características de biocarvões.

A hipótese deste trabalho foi: a temperatura de pirólise altera as características físicas e químicas do biocarvão produzido a partir de lodo esgoto. Para testar esta hipótese o presente trabalho teve por objetivo caracterizar o biocarvão de lodo de esgoto produzido sob diferentes temperaturas de pirólise.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Lodo de esgoto: produção, tratamento, composição e uso agrícola

O lodo de esgoto (LE) é um resíduo de composição variável, rico em matéria orgânica e nutrientes. É composto basicamente por biomassa e nutrientes (ex. nitrogênio, fósforo e potássio) e pode conter potenciais constituintes nocivos tais como: microrganismos patogênicos, metais pesados e componentes sintéticos (Lemainski & Silva, 2006).

O lodo de esgoto é um produto advindo do tratamento de esgoto, efluente ou águas servidas. Trata-se de um produto constituído de resíduos líquidos domésticos e industriais, em proporções variáveis, que necessitam de tratamento adequado para que sejam removidas as impurezas, e assim possam ser devolvidos à natureza sem causar danos ambientais e à saúde humana. A estação de tratamento de esgoto (ETE), dependendo do nível de tratamento adotado, pode remover as cargas poluentes do esgoto através de processos físicos, químicos ou biológicos, devolvendo ao ambiente o produto final, efluente tratado, em conformidade com os padrões exigidos pela legislação ambiental (CAESB, 2013).

Nas estações de tratamento do DF são produzidas em média 400 toneladas por dia de lodo de esgoto (CAESB, 2013). No ano de 2010 foram produzidas de 150 a 220 mil toneladas de lodo no Brasil, considerando que apenas 30 % das casas tem o esgoto devidamente coletado e tratado, estima-se que se todo o esgoto recebesse o tratamento correto a produção do LE ultrapassaria 400 mil toneladas/ano.

O manejo do lodo de esgoto em meios ambientalmente e economicamente aceitáveis é um importante desafio para a sociedade. Devido à industrialização e urbanização, a produção de lodo de esgoto tem aumentado em todo o mundo (Kress et al., 2004). A necessidade de estabilização do lodo está ligada principalmente a duas características negativas do lodo fresco: seu potencial de produzir odores e a presença de microrganismos patogênicos (Andreoli et al., 2001).

De acordo com os processos aplicados na CAESB, o tratamento do esgoto é dividido em quatro principais fases: preliminar; nível primário; nível secundário; e terciário. O tratamento preliminar utiliza peneiras, grades ou caixas de areia para reter resíduos maiores e evitar que ocorram danos aos equipamentos subsequentes ou também para facilitar o

transporte do efluente pelo sistema. O tratamento primário consiste na decantação e posterior retirada do lodo primário. No tratamento em nível secundário os microrganismos irão se alimentar da matéria orgânica, convertendo-a em gás carbônico e água. Já no tratamento terciário são retirados poluentes específicos, como os nutrientes nitrogênio e fósforo. Das dezessete ETEs do DF, nove possuem tratamento terciário do LE e as demais fazem o tratamento em nível secundário. As funções principais do tratamento do LE são estabilizar a MO, reduzir a massa e favorecer as etapas seguintes de desidratação (Fernandes et al., 2001).

Assim devido às diferentes origens do esgoto e dos tratamentos recebidos, o produto final pode variar consideravelmente sua composição química, que é um fator muito importante para o uso do LE (Machado, 2001). Deste modo, o tratamento adequado e as possibilidades de disposição do lodo estão relacionados com a sua composição química, física e biológica.

Devido à diversidade de tratamentos utilizados e de regiões produtoras, a composição química do LE é muito variável. Silva et al. (2002a) encontraram LE cujo pH apresentava valor de 7,9, em Brasília. Já Hossain et al. (2011), em amostras proveniente de Sydney, Austrália, obtiveram pH de 4,42. Os teores de nitrogênio também são variáveis em lodos obtidos de diferentes regiões. Por exemplo, em Brasília foram obtidos valores médios de 5,5 g/100 g (Silva et al., 2002a), em Fengkay, Japão, Yuan et al. (2013) obtiveram teor de 1,4 g/100 g. As características também podem ser diferentes em LE provenientes de mesma região, mas com origens distintas. Por exemplo, Hossain et al. (2009), usando LE de Sydney, proveniente de três ETEs, residencial, comercial e industrial, constataram valores de fósforo que variaram de 2,4 a 9,6 g/100 g e de potássio entre 0,25 a 0,7 g/100 g.

Conforme já mencionado, o lodo de esgoto é um produto de composição variada que pode conter patógenos, metais pesados e outras substâncias nocivas. Para alcançar a integralidade dos benefícios do tratamento, deve-se juntamente com o planejamento da ETE criar planos para destinação dos resíduos obtidos durante o processo. Até poucos anos, as alternativas de disposição do lodo de esgoto baseavam-se numa maneira de “se ver livre” do lodo dispondo-o em aterros sanitários, descartando-o no mar ou com o uso de incineração (Andreoli et al., 2001).

No entanto, os aterros sanitários, além de outros problemas ambientais apresentam alto custo de manutenção. A disposição oceânica já foi proibida nos Estados Unidos e na União

Europeia. Há ainda a incineração, que tem custo elevado, além das grandes emissões de gases para a atmosfera (Andreoli et al., 1999). Quanto à disposição no solo, para a maioria dos especialistas é a opção que reúne a melhor solução técnica, econômica e ambiental, pela sua característica de reciclagem (Nascimento et al., 2004; Corrêa et al., 2007).

O uso do lodo de esgoto visando melhoria das características do solo representa uma alternativa técnica, econômica e ambientalmente segura. O material orgânico presente nesses resíduos aumenta a resistência dos solos à erosão, além de ser excelente fonte de nutrientes, principalmente de nitrogênio e fósforo, constituindo-se uma boa alternativa para regiões agrícolas, especialmente aquelas caracterizadas pelo uso intensivo do solo ou onde há necessidades de reflorestamento (Aguilera et al., 2007).

As dificuldades de disposição, via de regra, requerem tecnologias sofisticadas e de alto custo, também são controladas por legislação específica, como a Resolução N° 375 de 2006, do CONAMA. O lodo de esgoto é um produto de difícil disposição final não só devido à produção em grande quantidade, mas também devido à sua alta concentração de metais tóxicos e patógenos, assim o uso agrícola do lodo de esgoto é restrito a poucas culturas. Este fato aliado à falta de alternativa de destino faz com que grandes quantidades de lodo de esgoto se acumulem nos pátios de secagem das estações de tratamento.

Em razão do incremento crescente mundial de produção do lodo de esgoto e da dificuldade de lidar com esse resíduo, métodos alternativos têm sido pesquisados (Kress et al., 2004; Hossain et al., 2009). Dentre as novas linhas de pesquisa, a transformação térmica do lodo de esgoto em biocarvão, por meio de pirólise, e posterior uso na agricultura, tem demonstrado grandes possibilidades de destinação sustentável deste resíduo ao meio ambiente.

2.2. Biocarvão

Um importante desafio para o eficiente manejo do lodo de esgoto em um meio ambientalmente correto pode ser realizado por meio da pirólise do LE em biocarvão e posterior aplicação na agricultura (Hossain et al., 2009). Biochar é a denominação internacional para o biocarvão. É um termo recém-criado que define um produto rico em carbono obtido quando a biomassa, como madeira, folhas e estrume, é aquecida em um compartimento fechado com pouco ou nenhum suprimento de oxigênio (O_2), e em temperaturas que variam de 300 °C a 800 °C (Lehmann & Stephen, 2009).

O biocarvão contém propriedades únicas que fazem dele não somente um produto sustentavelmente benéfico à produtividade e qualidade biológica do solo, mas também é uma ferramenta apropriada para sequestro de dióxido de carbono da atmosfera no solo por períodos longos em uma tentativa de mitigar o aquecimento global. Segundo estimativas, as emissões de carbono poderiam ser reduzidas em 2 Tg (10^{15} g), que são cerca de 12 % das emissões de gases de efeito estufa (Woolf et al., 2010).

Há um considerável interesse em encontrar estratégias confiáveis de sequestro de carbono em solos agrícolas, que sejam capazes de reduzir os riscos econômicos e mitigar a emissão de gases de efeitos estufa (McHenry, 2009).

2.2.1. *Produção de biocarvão*

Biocarvão é um produto feito a partir da pirólise da biomassa utilizando processo de decomposição térmica entre 300 e 800 °C, na ausência total ou parcial de oxigênio, obtendo três produtos: carvão vegetal (combustível sólido ou biocarvão), bio-óleo (combustível líquido) e gás combustível contendo CO, CO_2, H_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6 e outros hidrocarbonetos (Lehmann et al., 2009; Nobrega, 2011). As proporções obtidas dependem do tipo de pirólise usada (fornecimento de gás), tempo e temperatura, além das características da biomassa utilizada (Lehmann et al., 2006; Brown, 2009; Ghani et al., 2013), assim as características do produto final, dependem da matéria prima usada e do método de processamento a que foi submetido a biomassa inicial (Brick & Lyutse, 2010).

Sendo o biocarvão um produto de interesse agrícola, o potencial de transformação do LE em biocarvão é importante. O rendimento dessa transformação pode variar de acordo com a origem do lodo, sendo 44 % para o esgoto de origem industrial, 52 % na comercial e 64 % para residencial. Mantendo o LE de mesma origem, mas variando a temperatura, a produção do biocarvão reduziu com aumento da temperatura, com 72,3 % de rendimento a 300 °C, 63,7 % a 400 °C, 57,9 % a 500 °C e 52,4 % a 700 °C (Houssain et al., 2011). Para outros tratamentos, Agrafioti et al. (2013) usando três temperaturas, 300, 400 e 500 °C; juntamente com três tempos de residência, 30, 60 e 90 minutos; o rendimento mínimo foi de 27,3 % a 500 °C, com 90 minutos de pirólise; e a máxima aos 300 °C com rendimento de 62,5 %, com o menor tempo de residência.

2.2.2. *Caracterização de biocarvão*

Até recentemente os estudos não enfatizavam a caracterização físico-química dos biocarvções, dificultando ou impedindo a completa compreensão dos eventos observados após sua deposição nos solos. Condições da pirólise (particularmente temperatura) e o tipo de matéria-prima podem afetar grandemente as propriedades do biocarvão resultante (Deng, 2013). Por exemplo, Lee et al. (2010) encontraram que em materiais obtidos sob duas diferentes condições de pirólise, rápida 450 °C e gaseificação a 700 °C, a capacidade de troca de cátions (CTC) do biocarvão foi duas vezes maior na pirólise lenta em relação a gaseificação. Baixas temperaturas durante o processo de pirólise resultou em biocarvões com pH ácido, enquanto materiais alcalinos são obtidos quando altas temperaturas são empregadas(Hossain et al., 2011). A condutividade elétrica também é alterada conforme o aumento de temperatura, diminuindo aproximadamente em dois terços do valor total do lodo *in natura* para o biocarvão a 500 °C (Hossain et al., 2011). O nitrogênio juntamente com o hidrogênio também tem sua concentração diminuída com aumento de temperatura de pirólise resultado já confirmado (Agrafioti et al., 2013).

Os valores das relações atômicas H/C e C/N usualmente apresentam um padrão de redução de acordo com o aumento da temperatura de pirólise (Yuan et al., 2013). A redução da razão H/C indica maior aromaticidade e resistência à decomposição, o que possibilita maior tempo de residência desse material no solo.

O percentual de nitrogênio conservado é fortemente influenciado pela matéria-prima; as maiores perdas geralmente ocorrem em biomassas de resíduos animais, tais como: cama de frango e esterco bovino, o que pode ser explicado devido a volatilização da ureia e componentes orgânicos de fácil decomposição presentes nesses resíduos, tal como ácido úrico; em aposto, a melhor conservação do nitrogênio no biocarvão de resíduos vegetais é provável de ser associada a estruturas mais complexas e de difícil volatilização (Gaskin et al., 2008).

Com exceção do nitrogênio, muitos outros nutrientes, como fósforo, magnésio, manganês, cobre, ferro e zinco, têm suas concentrações aumentadas nos biocarvões produzidos a 500 °C; o único elemento com dinâmica diferente da apresentada por Hossain et al. (2011) é o manganês que no biocarvão de LE tem sua concentração reduzida. Esses

resultados indicam que, dependendo da matéria prima, alguns biocarvões tem maior potencial como fonte de nutrientes.

Características físicas também desempenham grande papel nos atributos finais do biocarvão, entre elas pode-se citar: a retenção de água, estruturação do solo e habitat para microrganismos. Em relação às características físicas, Devi & Saroha (2013) demonstraram que com o incremento da temperatura ocorreu aumento da área superficial e volume de poros, sendo a área superficial do biocarvão a 500 °C dez vezes maior que a do lodo de fábrica de celulose e o volume de poros foi duplicado.

O uso de biocarvão como insumo na agricultura pode ter benefícios agronômicos e ambientais, mas será essencial a descrição de padrões para produção do biocarvão, ajustando protocolos de pirólise às características da matéria-prima. Ainda será igualmente importante ter um sistema de classificação clara indicando a composição do biocarvão que irá proporcionar identidade às infinitas características possíveis no produto final (Novak et al., 2009; Kwapinski et al., 2010).

3. MATERIAL E MÉTODOS:

Foram coletadas amostras de lodo de esgoto da estação de tratamento do Gama, pertencente à Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB), localizada a 34 km do centro de Brasília, DF. Esta ETE utiliza o sistema de tratamento em nível secundário, no qual o lodo é tratado em digestores que têm a função de estabilizar a matéria orgânica. O lodo utilizado estava armazenado em pátio de secagem e algumas propriedades são apresentadas na Tabela 1, cujas metodologias utilizadas são descritas nas seções 3.2.1, 3.2.2 e 3.2.3.

Tabela 1. Umidade, sólidos voláteis e cinzas do lodo de esgoto.

Parâmetro	**Unidade**	**Valor**
Umidade (65°C)	$g\ g^{-1}$	0,17
Sólidos voláteis	$g\ g^{-1}$	0,45
Cinzas	$g\ g^{-1}$	0,54

3.1. Pirólise do lodo de esgoto

Os ensaios de pirólise para produção de biocarvão foram realizados utilizando biomassa de lodo de esgoto passada por peneira com malha de 8 mm. O biocarvão foi obtido a partir da pirólise de 1,00 kg de biomassa de lodo de esgoto submetido às temperaturas de 300°C, 400°C e 500°C, realizada em forno de pirólise (Linn Elektro Therm), localizado no Laboratório de Qualidade e Preservação da Madeira, pertencente à Universidade de Brasília. A pirólise foi realizada a uma taxa média de aumento de temperatura de 11 °C min^{-1}, com um tempo de residência de 30 minutos. As amostras foram colocadas em um recipiente de metal adaptado ao espaço interno do forno que contém um sistema de saída de gases e bio-óleo, com mecanismo para evitar o fluxo de oxigênio. O controle de temperatura durante a pirólise foi realizado com o uso de um termopar tipo K de penetração, modelo MTK-15, acoplado a um termômetro digital KT-160A. Após a pirólise, o biocarvão foi pesado e acondicionado para a realização das análises de caracterização.

3.2. Caracterização das amostras de lodo de esgoto e biocarvão

Após a pirólise todas as amostras foram moídas e passadas em peneira com malha de 0,5 mm, sendo que somente a amostra do lodo não pirolisada foi deixada em estufa a 65°C até peso constante.

3.2.1. *Umidade do lodo de esgoto*

O teor de umidade do LE foi determinado conforme Silva (2009), colocando-se 10g da amostra em recipiente próprio, depois levado a estufa a 103°C até peso constante. O teor de umidade foi calculado pela seguinte equação:

$$\text{Umidade}\ (g\ g^{-1}) = \frac{(\ M1 - M2)}{M1}$$

em que M_1 corresponde à massa úmida e M_2 à massa seca da amostra.

3.2.2. *Sólidos voláteis do lodo de esgoto*

Para determinar o teor de sólidos voláteis foram pesados 5 g de resíduo de LE seco a 103 °C e colocados em cápsula de porcelana. Este recipiente foi colocado em uma mufla (Linn-Elektro Therm, modelo KK 260 SO 4060), e aquecido a 550°C por uma hora. O material seco foi retirado da mufla e deixado para esfriar em dessecador. O teor de sólidos voláteis foi calculado pela seguinte equação:

$$\text{Sólidos Voláteis}\ (g\ g^{-1}) = \left(\frac{Massa\ 103°C - Massa\ 550°C}{Massa\ 103°C}\right)$$

3.2.3. *Teor de cinzas do lodo de esgoto*

Na determinação do teor de cinzas 2 g de lodo de esgoto seco a 103 °C foram colocados em cápsula de porcelana. A amostra foi aquecida a 600 °C em mufla (Linn-Elektro Therm, modelo KK 260 SO 4060). O matéria foi retirado da mufla e deixado para esfriar em dessecador. A porcentagem de cinzas foi calculada pela seguinte equação:

$$Cinzas\ (g\ g^{-1}) = \left(\frac{M2}{M1}\right)$$

em que *M2* corresponde à massa final e *M1* à massa inicial.

3.2.4. *Área superficial específica (ASE) e volume de poros (VP)*

A área superficial e o volume de poros do LE e dos biocarvões foram determinados por meio de isotermas de adsorção de N_2 a -196,2 °C, em analisador de área superficial NOVA 2200 (Quantachrome Corp., Boynton Beach, FL, USA), sendo os cálculos realizados

automaticamente pelo *software* Quantachrome NovaWin®, aplicando-se a equação BET (Brunauer, Emmett e Teller).

3.2.5. *Imagens por microscopia eletrônica de varredura*

Para obtenção das imagens de microscopia eletrônica de varredura, as amostras foram fixadas em *stubs*, com fita carbono adesivo e metalizadas aplicando um fino filme de ouro pelo método de *sputtering* para tornar a superfície das amostras condutora. A análise foi realizada utilizando um microscópio Jeol JSM-70001F.

3.2.6. *Análise elementar*

Os teores totais de carbono (C), nitrogênio (N) e hidrogênio (H) do LE e dos biocarvões foram determinados em analisador elementar CHN analyzer Perkin Elmer 1420. A partir dos valores de C, N e H foram obtidas as razões atômicas C/N e H/C.

3.2.7. *Determinação do pH*

A determinação do pH foi realizada em solução de cloreto de cálcio ($CaCl_2$), onde foram pesados 10g da amostra da biomassa (LE ou biocarvão) e transferidos para recipiente plástico e adicionados 50ml da solução de $CaCl_2$ 0,01mol L^{-1}. Após isso, as amostras foram agitadas em agitador circular horizontal por 10 minutos a 220 rpm. Após a agitação foram deixadas em repouso por 30 minutos e os valores de pH em suspensão foram medidos em pHmetro PHTEK modelo PHS-3B.

3.2.8. *Determinação da condutividade elétrica (CE)*

A determinação da CE em extrato 1:10 (m/v), foi pesado uma massa de 5g de resíduo e colocado em frasco plástico com tampa, posteriormente foi adicionado 50ml de água deionizada, o frasco foi tampado e colocado em agitador circular horizontal por 30 segundos a 220 rpm, após a agitação eram deixados em repouso por 30 minutos e esse procedimento foi repetido por 5 vezes. Em seguida, sem agitar foi feito as medidas da CE em condutivímetro de bancada QUIMIS®, modelo STD Q405M.

3.2.9. *Determinação dos teores de macro e micronutrientes*

Os teores de macro e micronutrientes foram determinados após extração nitroperclórica (Silva, 2009), e as quantificações nos extratos foram realizadas de acordo com os seguintes

procedimentos: o fósforo foi determinado por espectrofotometria; potássio por fotometria de chama; boro pelo método colorimétrico da azomethina-H; e os nutrientes cálcio, magnésio, enxofre, sódio, cobre, ferro, manganês e zinco foram analisados por espectrofotometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado – ICP-OES.

3.3. Delineamento experimental e análises estatísticas

Foi utilizado o delineamento inteiramente casualizado com três repetições. Os tratamentos foram constituídos pelos biocarvões obtidos pelas temperaturas de pirólise de 300 °C (BC 300), 400 °C (BC 400) e 500 °C (BC 500), tendo o lodo de esgoto *in natura* como controle. Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas pelo teste de Tukey ($p<0,05$). Os dados das variáveis CT, NT, H, pH, CE, C/N e H/C, em conjunto, foram submetidos à análise de componentes principais (PCA), a partir de combinações lineares das variáveis originais em eixos ortogonais independentes. As análises foram realizadas utilizando-se o software XLSTAT 2011. Para as variáveis macronutrientes (P, K, Ca, Mg e S), micronutrientes (Zn, Cu, B, Fe e Mn), área superficial e volume de poros, as comparações foram realizadas a partir do fator de enriquecimento relativo (ER), tendo o LE como referência, conforme a seguinte equação:

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Resultados de composição elementar, razões atômicas, pH e condutividade elétrica

Os teores elementares de carbono (C), nitrogênio (N), hidrogênio (H), razões atômicas C/N e H/C, pH e condutividade elétrica (CE) do lodo de esgoto (LE) e dos biocarvões são apresentados na figura 1. Os teores de C variaram de 19,01 % a 23,41 % (Figura 1a) e os de N de 2,34 % a 3,35 % (Figura 1b). Estes valores encontram-se próximos aos teores de C e N apresentados nos poucos trabalhos com biocarvão de lodo de esgoto produzidos em outras partes do mundo,(Hossain et al. (2011), na Austrália; Agrafioti et al. (2013), na Grécia; Yuan et al. (2013), no Japão). O biocarvão produzido a 300 °C (BC 300) apresentou os maiores teores de C e N. Em relação ao lodo de esgoto *in natura* (LE), a pirólise promoveu maior concentração desses elementos no BC 300, não alterou no BC 400 e promoveu diminuição no BC 500. Esse padrão de alteração do N também foi verificado por outros autores, com maior concentração desse elemento no biocarvão pirolisado a 300 °C e diminuição dos teores com o aumento da temperatura (Yuan et al., 2013; Agrafioti et al., 2013). A quantidade de N perdido está relacionada à volatilização que ocorre durante a pirólise (Gaskin et al., 2008). No presente trabalho a concentração de N no BC 300 pode indicar a presença de compostos nitrogenados com estruturas não facilmente decompostas até 300 °C. De acordo com Gaskin et al. (2008), a perda de nitrogênio com o aumento da temperatura de pirólise é dependente da composição da matéria-prima utilizada. Em relação ao C, o mesmo comportamento, com aumento da sua concentração no BC 300 e diminuição nas temperaturas superiores, foi verificado por Agrafioti et al. (2013) utilizando o LE como matéria-prima. No entanto, um aumento gradativo da concentração de C com o aumento da temperatura de pirólise foi verificado por diversos autores com distintas matérias primas (Novak et al., 2009; Gaskin et al., 2008).

A porcentagem de H foi reduzida gradativamente conforme o aumento da temperatura de pirólise (Figura 1c). Como esperado no processo pirolítico, independente da matéria-prima, normalmente são verificadas perdas de perdas de H e O decorrentes da diminuição dos grupos funcionais OH e de processos de desidratação (Antal & Gronli, 2003). No caso específico do biocarvão de LE, essa diminuição dos teores de H também foi observada por diversos autores (Hossain et al., 2011; Yuan et al., 2013; Agrafioti et al., 2013).

A razão atômica H/C seguiu o mesmo comportamento observado para o teor de H (Figura 1e), com gradativa diminuição conforme o aumento da temperatura de pirólise. A relação H/C é usada para indicar o grau de aromaticidade dos materiais. Quanto menor essa relação maior a presença de compostos aromáticos (Yuan et al., 2013). Outros autores também demonstraram que o grau de aromaticidade é incrementado com o aumento da temperatura de pirólise (Baldock et al., 2002; Nguyen et al., 2010; Singh et al., 2010). Assim, os biocarvões do presente estudo produzidos nas temperaturas mais elevadas (BC 400 e BC 500) podem ser utilizados com a função ambiental de retenção de C no solo, enquanto que aquele obtido em temperatura mais baixa (BC 300) será utilizado com o objetivo de fornecer material orgânico mais lábil, portanto com função mais nutricional (Bibar et al., 2013).

O BC 300 apresentou relação C/N similar ao LE, sendo ambos inferiores aos demais biocarvões. Entre os biocarvões, houve um aumento dessa relação com o aumento da temperatura (Figura 1d). Com o aumento da temperatura de pirólise, normalmente são formados compostos ricos em C e pobres em N, já que este é bastante volátil. O aumento da relação C/N é uma evidência da produção de compostos com altos teores de C estável (Bibar et al., 2013). Yuan et al. (2013) e Bibar et al. (2013) encontraram essa mesma dinâmica para oito diferentes resíduos orgânicos.

A pirólise do lodo de esgoto promoveu aumento nos valores de pH, passando da condição ácida no LE (pH = 4,78) para próximo da neutralidade (pH = 6,49) no BC 400. Esta elevação do pH se estabilizou entre 400 e 500 °C (Figura 1f). A elevação dos valores de pH nos biocarvões podem ser resultado das maiores concentrações de elementos alcalinos, tais como: Na, Ca e Mg; concentração essa favorecida pela crescente volatilização dos elementos C, H, O e N (Gaskin et al., 2008; Singh et al., 2010). Biocarvões com pH neutro possuem capacidade de restringir a lixiviação de metais tóxicos e melhorar a fertilidade do solo (Agrafioti et al., 2013). Considerando a predominância de solos ácidos no Brasil, essa característica de pH próximos à neutralidade dos biocarvões eleva o seu potencial para uso agrícola.

A pirólise promoveu redução dos valores de condutividade elétrica do lodo de esgoto. No entanto, o BC 500 apresentou maior CE do que os demais biocarvões (Figura 1g). Esta é uma tendência observada em outras matérias primas, nas quais a CE é sempre menor em biocarvões com temperatura de 400 °C em relação àqueles com temperaturas superiores (Singh et al., 2010; Devi & Saroha, 2013). A CE é usada para estimar o total de sais

dissolvidos na amostra, valores de CE são importantes para o uso agrícola do biocarvão, materiais com alta salinidade devem ser aplicados em doses controladas de modo a evitar potencial toxidez para as plantas (Song et al., 2012).

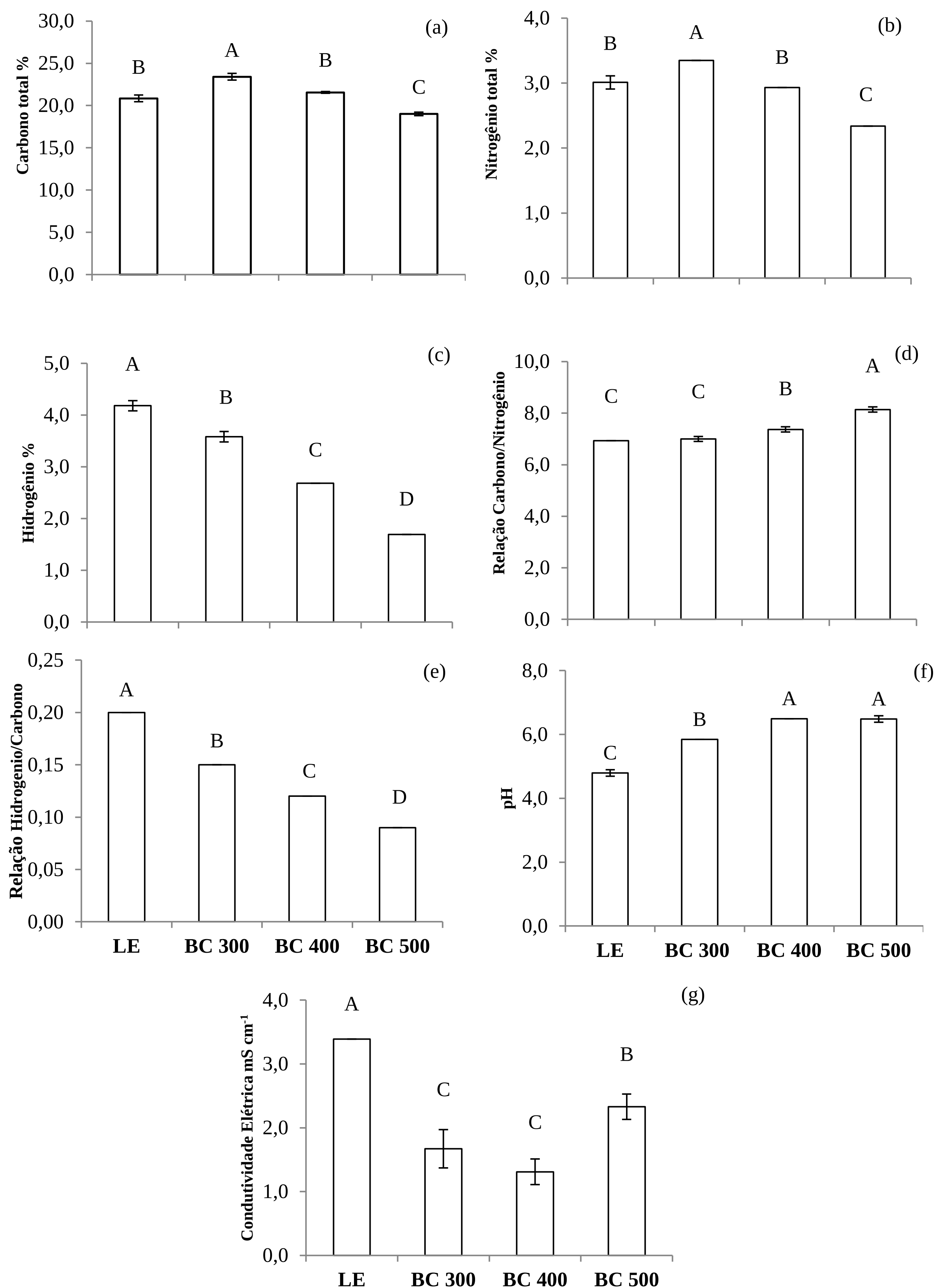


Figura 1. Carbono total (a); nitrogênio (b); hidrogênio (c); relação carbono/nitrogênio (d); relação hidrogênio/carbono (e); pH (f); condutividade elétrica (g) de lodo de esgoto (LE) e biocarvões obtidos por diferentes temperaturas de pirólise a 300 °C (BC 300), a 400 °C (BC 400) e a 500 °C (BC 500). Letras iguais indicam que não há diferença estatística entre os materiais pelo teste de Tukey ($p<0,05$). As barras verticais representam o erro padrão da média.

4.2. Rendimento de matéria seca, nutrientes e características físicas

Na Tabela 2 são apresentados os valores de macro e micronutrientes, matéria orgânica facilmente oxidável, rendimento em matéria seca, área superficial específica e volume de poros de lodo de esgoto *in natura* e dos biocarvões, além dos fatores de enriquecimento relativo (ER), tendo o LE como referência.

Os biocarvões apresentaram valores de ER menores que 1, indicando que a pirólise promoveu redução da massa inicial do LE. Essa redução foi de 14 %, 25 % e 35 % para os biocarvões BC 300, BC 400 e BC 500, respectivamente. Segundo Yuan et al. (2013), quanto maior a temperatura de pirólise, mais material volátil é emitido do LE, convertido em bio-óleo e gás. Foi reportado que maior quantidade de biocarvão foi recuperada na menor temperatura estudada (250 °C), devido à mínima condensação de compostos alifáticos e menores perdas de CH_4, H_2 e CO (Novak et al. 2009). Devi & Saroha (2013) demonstraram que o rendimento do biocarvão a 500 °C em relação ao LE foi maior comparado aos de 600 °C e 700 °C; Hossain et al. (2011) e Agrafioti et al. (2013) também demostraram a mesma resposta ao aumento de temperatura da pirólise. Os valores de rendimento encontrados no presente estudo são bem semelhantes aos encontrados por Hossain et al. (2011) e foram mais distantes aos observados por Agrafioti et al. (2013).

A pirólise promoveu enriquecimento dos teores de macro e micronutrientes. O potássio foi o nutriente que apresentou elevado ER, com valor igual a 15 no BC 500, demostrando uma boa característica de enriquecimento do processo de pirólise. Este enriquecimento de potássio pode ser decorrente da sua característica de não sofrer o processo de volatilização, permanecendo na massa final. Assim como o potássio, o fósforo teve seu ER maior que 1. De acordo com Hossain et al. (2011) e Yuan et al. (2013) isso pode ser explicado devido ao fato do fósforo existir no LE fazendo parte da fração inorgânica, consequência do processo de estabilização, cujas perdas por volatilização só serem observadas em temperaturas acima de 700 °C.

De maneira geral verificou-se que o enriquecimento dos nutrientes ocorreu de forma diferenciada conforme a temperatura de pirólise, como verificado para os teores de cálcio e enxofre que tiveram maiores valores de ER no BC 300. A transferência das características dos nutrientes está fortemente relacionada com seus respectivos pontos de vaporização, e suas correspondentes formas no LE. Assim, enquanto os cloretos vaporizam facilmente, os

sulfetos são dificilmente vaporizados (Yao & Naruse, 2009). Assim como no presente trabalho, Hossain et al. (2011) verificaram que o LE pirolisado nas temperaturas de 300, 400 e 500 °C produziram biocarvões com ER maior que 1 para os nutrientes cálcio, magnésio, enxofre, cobre, ferro e zinco. Já para Yuan et al. (2013) o cobre teve seu ER maior na temperatura de 300 °C e para o zinco o maior ER foi para o BC 500.

Para todas as amostras de biocarvões foi observado que o aumento na temperatura de pirólise resultou em um incremento da área superficial e do volume de poros. Ambos, área superficial especifica e volume de poros, tiveram um incremento de aproximadamente duas vezes no BC 500. O aumento da temperatura de pirólise aumenta a aromaticidade e consequentemente a geração de micro e macroporos, os quais são relacionadas a maiores áreas específicas no biocarvão (Yuan et al., 2013). Devi & Saroha (2013) encontraram valor de volume de poros de 0,063 ml/g no BC 500, semelhante ao observado neste trabalho, e nos demais tratamentos realizados pelo autor o biocarvão continua a demonstrar a mesma dinâmica de incremento com aumento da temperatura. E esse mesmo padrão já foi relatado por diversos autores (Song & Guo, 2011; Agrafioti et al., 2013). Além da matéria prima e temperatura de pirólise, o desenvolvimento de porosidade durante a pirólise também é influenciado pelo tempo de residência do material e taxa de gases injetados no sistema. Os dois fatores combinados determinam como os gases formados durante a pirólise vão influenciar a intensidade de mudança da área específica (Novak et al., 2009).

Tabela 2. Teores de macro e microelementos, área de superfícial específica, volume de poros e fator de enriquecimento relativo (ER) de lodo de esgoto e biocarvão obtidos por diferentes temperaturas de pirólise.

Propriedade[1]	Unidade	LE[2]	BC 300	BC 400	BC 500
Massa seca	g	830	714	627	543
ER			0,86	0,75	0,65
Fósforo	g/100g	3,57	4,11	5,37	6,13
ER			1,15	1,50	1,72
Potássio	g/100g	0,008	0,016	0,108	0,125
ER			2	13	15
Cálcio	g/100g	0,66	0,97	0,71	0,78
ER			1,47	1,06	1,18
Magnésio	g/100g	0,17	0,18	0,16	0,17
ER			1,08	0,97	1,05
Enxofre	g/100g	0,67	1,51	0,96	0,74
ER			2,25	1,43	1,10
Boro	mg/kg	6,19	9,05	12,75	12,03
ER			1,46	2,06	1,94
Cobre	mg/kg	1,32	1,38	1,66	1,14
ER			1,05	1,26	0,86
Ferro	mg/kg	379	449,9	508,1	540,9
ER			1,19	1,34	1,43
Manganês	mg/kg	0,76	1,02	1,12	1,2
ER			1,34	1,47	1,58
Zinco	mg/kg	4,4	5,27	5,94	6,22
ER			1,20	1,35	1,41
ASE	m^2/g	18,19	20,17	29,85	52,47
ER			1,11	1,64	2,88
VP	ml/g	0,022	0,027	0,046	0,053
ER			1,23	2,09	2,41

[1] ASE: área superficial específica; VP: volume de poros. [2] LE: Lodo de esgoto; BC 300: biocarvão a 300°C; BC 400: biocarvão a 400°C; BC 500: biocarvão a 500°C.

Dois componentes principais foram gerados (CP1 e CP2) como ferramentas para a distinção ou agrupamento dos materiais estudados, considerando as propriedades C, N, H, C/N, H/C, pH e CE analisadas em conjunto (Figura 3). A variância acumulada explicada foi de 94,43 % para a soma dos componentes CP1 e CP2. O eixo CP1 separou dois grupos distintos: LE + BC 300 e BC 400 + BC 500. Isto significa que, considerando todos os atributos em conjunto, a pirólise realizada em baixa temperatura produziu o biocarvão que mais preservou as características do lodo de esgoto *in natura* e se distanciou dos demais biocarvões. Além disso, pela distribuição dos vetores, verifica-se que as características que mais se associaram ao LE foram a CE e o H. A característica mais associada ao BC 500 foi a relação C/N e de forma oposta a razão H/C. A análise dos dados em conjunto permitem inferir que quanto maior a temperatura de pirólise maior a modificação das características do lodo de esgoto.

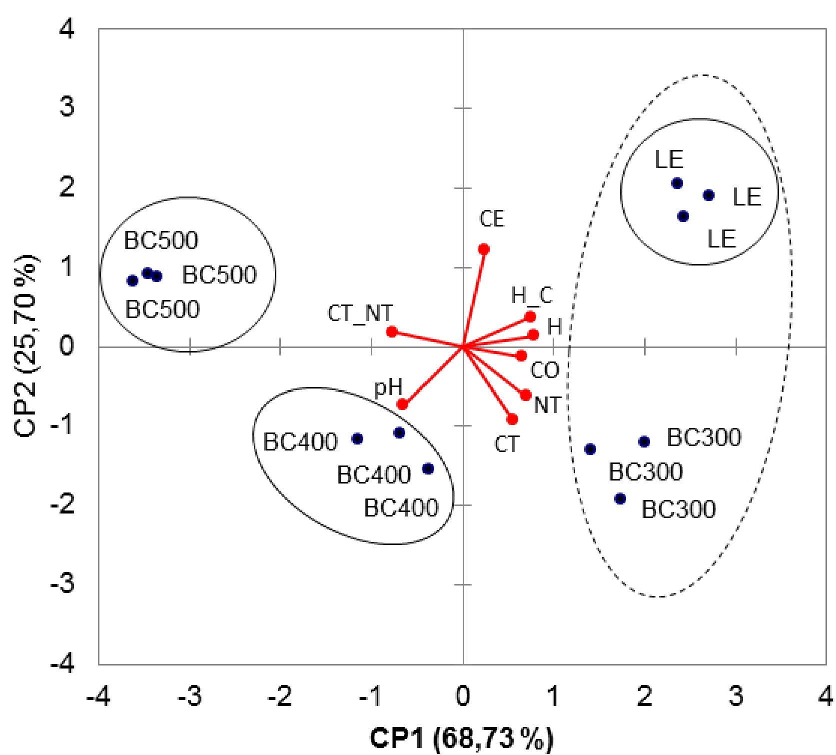


Figura 2. Diagrama de ordenação derivado da análise de componentes principais dos scores dos seguintes materiais: lodo de esgoto (LE), biocarvão pirolisado a 300 °C (BC 300), 400 °C (BC 400) e a 500 °C (BC 500).

5. CONCLUSÕES

1) De maneira geral, a pirólise do lodo de esgoto promoveu enriquecimento relativo de macro e micronutrientes, área superficial e volume de poros.

2) Com o aumento da temperatura de pirólise houve diminuição da relação H/C e aumento da relação C/N, que indicam elevação da recalcitrância do material orgânico.

3) Considerando todas as variáveis em conjunto, o biocarvão obtido em baixa temperatura (BC 300) foi aquele que mais preservou as características do lodo de esgoto.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAFIOTI, E.; BOURAS, G.; KALDERIS, D. & DIAMADOPOULOS, E. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. 101: 72-78, 2013.

AGUILERA, S. M.; BORIE, G.; PEIRANO, P.; RODRIGUEZ, M.; GREZ, I. & ZUNINO, H. Chemical characterization of sewage sludges in Chile and their potential utilization as amendment to reclaim soils for forestation purposes. **Journal of Plant Nutrition**, 30: 1993-2003, 2007.

ANDREOLI, C. V.; Von SPERLING, M. & FERNANDES, F. Lodo de esgotos: tratamento e disposição final. **Belo Horizonte: DESA/UFMG, SANEPAR**, 2001.

ANDREOLI, C. V.; GARBOSSA, L. H. P.; LUPANI, G. & PEGORINI, E. S. Wastewater sludge management: a Brazilian approach. **Global atlas of excreta, wastewater sludge, and biosolids management: moving forward the sustainable and welcome uses of a global resource**, 131-146, 2008.

ANDREOLI, C. V.; LARA, A.I.D.; FERNANDES, F. & do PARANÁ, C. D. S. **Reciclagem de biossólidos: transformando problemas em soluções**. Curitiba, SANEPAR, FINEP ,1999.

ANDREOLI, C. V. Uso e manejo do lodo de esgoto na agricultura e sua influência em características ambientais no agrossistema. Tese (Doutorado em Meio Ambiente e Desenvolvimento) **Universidade Federal do Paraná**, 1999.

ANTAL Jr. M. J. & GRONLI, M. The art, science, and termology of charcoal production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 42: 1619-1640, 2003.

BALDOCK, J.A. & SMERNIK, R.J. Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (Red pine) wood. **Organic Geochemistry**, 33: 1093-1109, 2002.

BEESLEY, L.; MORENO J.E. & GOMEZ, E.J.L. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. **Environmental Pollution**, 158: 2282-2287, 2010.

BIBAR, M.P.S.; COSCIONE, A.R. & ANDRADE, C A. Disponibilidade de Cu, Zn, Cr e Cd em resíduos orgânicos e biocarvões pirolisados a 400 C e 700 C. In: **Congresso Brasileiro de**

Ciência do Solo, Florianópolis. Ciência do solo: para quê e para quem: anais. Florianópolis: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 34,2013.

BRICK, S. & LYUTSE, S. Biochar: Assessing the promise and risks to guide US policy. **Natural Resources Defense Council**, 2010.

BROWN, R. Biochar production technology. Biochar for environmental management: **Science and Technology**,127-146, 2009.

COMPANHIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO DISTRITO FEDERAL (CAESB). Disponível em**:< www.caesb.df.gov.br/esgoto/sistemas-de-esgotamento.html>**. Acesso em: 20 nov. 2013.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Conama). Resolução Conama 375/06. Disponível em: < **www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res37506.pdf/>**. Acesso em: 22 nov. 2013. 2006.

CORRÊA, J. C.; BÜLL, L. T.; CRUSCIOL, C. A. C.; MARCELINO, R. & MAUAD, M. Correção da acidez e mobilidade de íons em Latossolo com aplicação superficial de escória, lama cal, lodos de esgoto e calcário. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, 42: 1307-1317, 2007.

COUTINHO, J. ARROBAS, M & RODRIGUES, O. Effect of composted sewage sludge amendment on soil nitrogen and phosphorus availability. **Communications in Soil Science & Plant Analysis**, 28, 19-20:1845-1857, 1997.

DENG, H. **Effect of biochar amendment on soil nitrous oxide emission**. Tese de Doutorado. McGill University, 2013.

DEVI, P. & SAROHA, A.K. Effect of temperature on biochar properties during paper mill sludge pyrolysis. **International Journal of Chemistry Tech Research**, 5: 682-687, 2013.

FERNANDES, F.; SOUZA, S. G. & ANDREOLI, C. V. Estabilização de lodo de esgoto**. Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final**, 1: 32-57, 2001.

FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; NUNES, A. A. & ALVES, C. C. Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents. **Bioresource Technology**, 101: 1068-1074, 2010.

GASKIN, J.W.; STEINER, C.; HARRIS, K.; DAS, K.C. & BIBENS, B. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. **Trans. Asabe**, 51: 2061-2069, 2008.

GHANI, W.A.W.A.K.; MOHD, A.; da SILVA, G.; BACHMANN, R.T.; TAUFIQ-YAP, Y.H.; RASHID, U. & AL-MUHTASEB, A.A.H. Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization. **Industrial Crops and Products**, 44: 18-24, 2013.

GIARDINA, C. P.; SANFORD, R. L.; DØCKERSMITH, I. C. & JARAMILLO, V.J. The effects of slash burning on ecosystem nutrients during the land preparation phase of shifting cultivation. **Plant and Soil**, 220: 247-260, 2000.

HEJAZIFAR, M.; AZIZIAN, S.; SARIKHANI, H.; LI, Q. & ZHAO, D. Microwave assisted preparation of efficient activated carbon from grapevine rhytidome for the removal of methyl violet from aqueous solution. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 92: 258-266, 2011.

HOSSAIN, M.K.; STREZOV, V. & NELSON, P.F. Thermal characterisation of the products of wastewater sludge pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 85: 442-446, 2009.

HOSSAIN, M.K.; STREZOV, V.; CHAN, K.Y.; ZIOLKOWSKI, A. & NELSON, P.F. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. **Journal of Environmental Management**, 92: 223-228, 2011.

HWANG, I.H.; MATSUTO, T.; TANAKA, N.; SASAKI, Y. & TANAAMI, K. Characterization of char derived from various types of solid wastes from the standpoint of fuel recovery and pretreatment before landfilling. **Waste Management**, 27: 1155-1166, 2007.

KRESS, N.; HERUT, B. & GALIL, B. S. Sewage sludge impact on sediment quality and benthic assemblages off the Mediterranean coast of Israel—a long-term study. **Marine environmental research**, 57, 3:213-233, 2004.

LEE, J.W.; KIDDER, M.; EVANS, B.R.; PAIK, S.; BUCHANAN III, A.C.; GARTEN, C.T. & BROWN, R.C. Characterization of biochars produced from cornstovers for soil amendment. **Environmental Science & Technology**, 44: 7970-7974, 2010.

LEHMANN, J.; GAUNT, J. & RONDON, M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems–a review. **Mitigation and Adaptation Strategies for Gobal Change**, 11: 395-419, 2006.

LEHMANN, J. A handful of carbon. **Nature**, 447: 143-144, 2007.

LEHMANN, J. & STEPHEN J. Biochar for environmental management: science and technology. **Earthscan**, 2009.

LEHMANN, J. Bio-energy in the black. **Frontiers in Ecology and the Environment**, 5: 381-387, 2007.

LEMAINSKI, J. & SILVA, J. Eurípedes da. Utilização do biossólido da CAESB na produção de milho no Distrito Federal. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 30, 2006.

LUDUVICE, M. Processos de estabilização de lodos. **Lodos de Esgotos – Tratamento e Disposição Final.** Rio de Janeiro: ABES, 484, 2001.

KWAPINSKI, W.; BYRNE, C.M.; KRYACHKO, E.; WOLFRAM, P.; ADLEY, C.; LEAHY, J.J. & HAYES, M.H.B. Biochar from biomass and waste. **Waste and Biomass Valorization**, 1: 177-189, 2010.

KRESS, N.; HERUT, B. & GALIL, B.S. Sewage sludge impact on sediment quality and benthic assemblages off the Mediterranean coast of Israel—a long-term study. **Marine Environmental Research**, 57: 213-233, 2004.

MACHADO, M. F. S. **A situação brasileira dos biossolidos**. Dissertação (mestrado)-Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, 2001.

MCHENRY, M. P. Agricultural bio-char production, renewable energy generation and farm carbon sequestration in Western Australia: Certainty, uncertainty and risk. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, 129: 1-7, 2009.

MANN, C. C. Agriculture - The real dirt on rainforest fertility. **Science**, 297: 920-923, 2002.

NASCIMENTO, C. D.; BARROS, D. A. S.; MELO, E. D. & OLIVEIRA, A. D. Alterações químicas em solos e crescimento de milho e feijoeiro após aplicação de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 28: 385-392, 2004.

NETO, L. M.; ANDRIULO, A.; TRAGHETTA, D. G. **Fracionamento físico da matéria orgânica do solo e caracterização por espectroscopia de EPR**. EMBRAPA-CNPDIA, 1996.

NGUYEN, B. T.; LEHMANN, J.; HOCKADAY, W. C.; JOSEPH, S. & MASIELLO, C. A. Temperature sensitivity of black carbon decomposition and oxidation. **Environmental Science & Technology**, 44: 3324-3331, 2010.

NÓBREGA, I. P. C. **Efeitos do biochar nas propriedades físicas e químicas do solo: sequestro de carbono no solo**. Instituto Superior de Agricultura. Dissertação de Mestrado: 35 p., 2011.

NOVAK, J.M.; LIMA, I.; XING, B.; GASKIN, J.W.; STEINER, C.; DAS, K.C. & SCHOMBERG, H. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. **Annals of Environmental Science**, 3: 2, 2009.

NOVOTNY, E.H.; HAYES, M.H.; MADARI, B.E.; BONAGAMBA, T.J.; AZEVEDO, E.R.D.; SOUZA, A.A.D. & MANGRICH, A.S. Lessons from the Terra Preta de Índios of the Amazon region for the utilization of charcoal for soil amendment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 20: 1003-1010, 2009.

PEDROZA, M.M.; VIEIRA, G.E.G.; de SOUSA, J.F.; de CASTILHO PICKLER, A.; LEAL, E.R.M. & da CRUZ MILHOMEN, C. Produção e tratamento de lodo de esgoto–uma revisão. **Revista Liberato**, 11, 2010.

SINGH, B.; SINGH, B.P. & COWIE, A.L. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. **Soil Research**, 48: 516-525, 2010.

SILVA, F.C da. "Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes." **Brasília: EMBRAPA Comunicação para transferência de tecnologia**, 2009.

SILVA, J.E.; RESCK, D.V.S. & SHARMA, R.D. Alternativa agronômica para o biossólido produzido no Distrito Federal. I – Efeito na produção de milho e na adição de metais pesados em Latossolo no Cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 26: 487-495, 2002a.

SONG, W. & GUO, M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 94: 138-145, 2012.

STEINER, C.; GLASER, B.; GERALDES T. W.; LEHMANN, J.; BLUM, W.E. & ZECH, W. Nitrogen retention and plant uptake on a highly weathered central Amazonian Ferrasol amended with compost and charcoal. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, 171: 893-899, 2008.

VIEIRA N.D. **Estudo da pirólise de lodo sanitário visando, sua valorização energética**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2012.

WOOLF, D.; AMONETTE, J. E.; STREET-PERROTT, F. A.; LEHMANN, J. & JOSEPH, S. Sustainable biochar to mitigate global climate change. **Nature Communications**, 1: 56, 2010.

YAO, H. & NARUSE, I. Behavior of lead compounds during municipal solid waste incineration. **Proceedings of the Combustion Institute**, 32: 2685-2691, 2009.

YUAN, H.; LU, T.; ZHAO, D.; HUANG, H.; NORIYUKI, K. & CHEN, Y. Influence of temperature on product distribution and biochar properties by municipal sludge pyrolysis. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, 1-5, 2013.